

# (19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# **DEUTSCHES** PATENT- UND **MARKENAMT**

# Offenlegungsschrift <sub>10</sub> DE 102 13 561 A 1

(5) Int. Cl.<sup>7</sup>: C 08 L 67/00 C 08 J 5/04

(2) Aktenzeichen: 102 13 561.4 Anmeldetag: 26. 3. 2002

(3) Offenlegungstag: 2. 10. 2002

③ Unionspriorität:

2001-092319

JP 28. 03. 2001

(7) Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:

Nagano, Satoshi, Tsukuba, Ibaraki, JP; Yamaguchi, Hiroyasu, Tsukuba, Ibaraki, JP

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Flüssigkristalline Polyesterharzmasse
- Eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse mit einer scheinbaren Schmelzviskosität von 10 bis 100 Pa s bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> und der Fließtemperatur +40°C, erhalten durch Einmischen von 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern und 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen, bezogen auf 100 Gew.-Teile eines flüssigkristallinen Polyesterharzes, wobei das flüssigkristalline Polyesterharz mindestens 30 Mol-% einer sich wiederholenden Struktureinheit der folgenden Formel A<sub>1</sub> enthält und eine Fließtemperatur von 270°C bis 400°C aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Fasern einen mittleren Faserdurchmesser von 0,1 bis 10 µm und ein Zahlenmittel der Faserlänge von 1 bis 100 µm aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Plättchen eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 20 µm aufweist und das Verhältnis (F/P) der Einmischmenge (F) des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern zur Einmischmenge (P) des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen folgende Gleichung erfüllt: 0 < F/P < 0.5 oder 1.6 < F/P < 10.

$$\begin{array}{c|c}
 & C \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$
(A<sub>1</sub>)

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse und einen unter deren Verwendung erhaltenen Formkörper. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse mit ausgezeichneter Dünnwandfließfähigkeit, die zur Bildung eines Formkörpers mit geringer Verzugseigenschaft in der Lage ist, während sie ausgezeichnete Wärmebeständigkeit beibehält, und einen unter deren Verwendung erhaltenen Formkörper.

[0002] Flüssigkristalline Polyester bewirken auch im geschmolzenen Zustand keine Verhakung, da das Molekül steif ist, bilden eine Polydomäne mit flüssigkristallinem Zustand und zeigen ein Phänomen bemerkenswerter Orientierung der Molekülketten entlang der Harzfließrichtung durch Scheren beim Formen, und werden allgemein ein Polymer des Schmelzflüssigkristall-Typs (thermotroper Flüssigkristall) genannt. Flüssigkristalline Polyester weisen durch das spezifische Phänomen ausgezeichnete Schmelzfließfähigkeit auf, zeigen hohe Verformungstemperatur unter Last und kontinuierliche Betriebstemperatur abhängig von der Molekülstruktur und bewirken keine Verformung oder Blasenbildung, auch wenn sie in geschmolzenes Lötmetall mit 260°C oder höher getaucht werden.

[0003] Daher ist eine Harzmasse, erhalten durch Einmischen von verstärkenden Materialien in Form von Fasern, von denen Beispiele Glasfasern sind, oder anorganischen Füllstoffen, wie zum Beispiel Talkum, als Füllstoff in einen flüssigkristallinen Polyester, ein Material, das für elektrische und elektronische Teile mit dünner Wand oder komplizierten Teilen geeignet ist.

[0004] Jedoch gibt es neuerdings eine Entwicklung von Produkten mit kleinerer Größe und geringerer Dicke und in elektrischen und elektronischen Teilen, insbesondere in Verbindungsteilen, und es besteht ein Bedarf an Teilen, die weiter geringe Verzugseigenschaft aufweisen, während sie hohe Wärmebeständigkeit, mechanische Eigenschaften und Fließfähigkeit aufrechterhalten.

[0005] Zum Beispiel offenbart JP Nr. 3045065 eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse, erhalten durch Einmischen von Glasfasern mit einem Zahlenmittel der Faserlänge von 0,12 bis 0,25 mm als Füllstoff in ein flüssigkristallines Polyesterharz. Jedoch besteht durch die Verwendung von Glasfaser mit größerem Zahlenmittel der Faserlänge das Problem der geringen Fließfähigkeit und Zunahme der Verzugsmenge, wenn ein Formkörper mit dünnem Teil von 0,2 mm oder weniger hergestellt wird.

[0006] JP-A-2000-178443 offenbart eine flüssigkristalline Polymermasse, erhalten durch Einmischen eines Füllstoffs in Form einer Faser und eines Füllstoffs in Form eines Teilchens in ein flüssigkristallines Polymer. Jedoch besteht durch die hohe Schmelzviskosität der flüssigkristallinen Polymermasse das Problem der Zunahme des Verzugs durch restliche Beanspruchung beim Formen, was zu nicht ausreichender Verringerung des Verzugs führt.

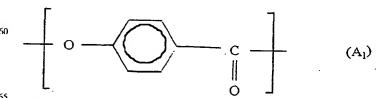
[0007] Weiter offenbart JP-A-10-219085 eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse, erhalten durch Einmischen von anorganischen Füllstoffen in Form von Fasern und Plättchen in einen flüssigkristallinen Polyester in einem Einmischverhältnis (Faser/Plättchen) von 1,7. Jedoch ist noch eine weitere Verbesserung der Fließfähigkeit und des Verzugs erforderlich, wenn ein Formkörper geformt wird.

[0008] Daher bestand Bedarf für die Entwicklung einer Harzmasse mit ausgezeichneter Fließfähigkeit, die zur Herstellung eines Formkörpers mit geringer Verzugseigenschaft fähig ist, während ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufrechterhalten wird.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, eine flüsssigkristalline Polyesterharzmasse mit ausgezeichneter Dünnwandfließfähigkeit bereitzustellen, die zur Herstellung eines Formkörpers mit geringer Verzugseigenschaft fähig ist, während ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufrechterhalten wird.

[0010] Diese Aufgabe konnte auf der Basis des Befundes gelöst werden, dass eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse, die durch Einmischen bestimmter anorganischer Füllstoffe in Form von Fasern und Plättchen in ein flüssigkristallines Polyesterharz mit bestimmter Fließtemperatur in einem bestimmten Gewichtsverhältnis erhalten wird, ausgezeichnete Dünnwandfließfähigkeit aufweist und zur Herstellung eines Formkörpers mit geringer Verzugseigenschaft fähig ist, während ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufrechterhalten wird.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse mit einer scheinbaren Schmelzviskosität von 10 bis 100 Pa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> und der Fließtemperatur +40°C bereit, erhalten durch Einmischen von 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern und 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen, bezogen auf 100 Gew.-Teile eines flüssigkristallinen Polyesterharzes, wobei das flüssigkristalline Polyesterharz mindestens 30 mol-% einer sich wiederholenden Struktureinheit der nachstehenden Formel A₁ enthält und eine Fließtemperatur von 270°C bis 400°C aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Fasern einen mittleren Faserdurchmesser von 0.1 bis 10 μm und ein Zahlenmittel der Faserlänge von 1 bis 100 μm aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Plättchen eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 20 μm aufweist und das Verhältnis (F/P) der Einmischmenge (F) des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern zur Einmischmenge (P) des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen folgende Gleichung erfüllt: 0 < F/P < 0,5 oder 1,6 < F/P < 10.



[0012] Fig. 1 ist eine veranschaulichende Ansicht einer Messform der Dünnfließlänge. (a) Einguß

(b) Öffnung  $(0.2 \text{ t} \times 1.5 \text{ w} \times 2.01)$ 

(c) Kanaldurchmesser (Ø 3,0 mm)

[0013] Fig. 2 ist eine perspektivische Ansicht einer Verbinderform.

[0014] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete flüssigkristalline Polyesterharz ist ein thermotropes flüssigkristallines Polymer genannter Polyester, und es werden veranschaulicht

- (1) ein Polyester, hergestellt aus einer oder mehr als zwei aromatischen Hydroxycarbonsäuren,
- (2) ein Polyester, hergestellt aus einer Kombination einer aromatischen Dicarbonsäure und eines aromatischen Diols,
- (3) ein Polyester, hergestellt aus einer Kombination einer aromatischen Hydroxycarbonsäure, einer aromatischen Dicarbonsäure und eines aromatischen Diols,
- (4) ein Polyester, erhalten durch Umsetzung einer aromatischen Hydroxycarbonsäure mit einem Polyester, wie z. B. Polvethylenterephthalat,
- und diese Polyester bilden ein anisotropes geschmolzenes Polymer bei Temperaturen von 400°C oder weniger. Statt der aromatischen Diearbonsäure, des aromatischen Diols und der aromatischen Hydroxycarbonsäure können esterbildende Derivate davon in einigen Fällen ebenfalls verwendet werden.

[0015] Beispiele der sich wiederholenden Struktureinheiten in dem flüssigkristallinen Polyester schließen folgende Hinheiten ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

 $\mathbf{A}_{1}$ 

 $A_2$ 

[0016] Von aromatischen Hydroxycarbonsäuren abgeleitete Struktureinheiten:

X<sub>1</sub>: Halogenatom, Alkylrest

[0017] Von aromatischen Diearbonsauren abgeleitete Struktureinheiten:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

X<sub>2</sub>: Halogenatom, Alkyl-, Allylrest [0018] Von aromatischen Diolen abgeleitete Struktureinheiten:

55

50

60

 $X_2$ : Halogenatom, Alkyl-, Allylrest  $X_3$ : H, Halogenatom, Alkylrest

55

50

45

60

[0019] In den vorstehend beschriebenen Lormeln stellt X<sub>1</sub> ein Halogenatom oder einen Alkylrest dar, stellt X<sub>2</sub> ein Halogenatom, einen Alkyl- oder Allyfrest dar und stellt X<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Alkylrest dar, [0020] Als Halogenatom können ein I hart. Chlor. Brom- und Jodatom aufgeführt werden.

[0021] Als Alkylrest werden Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufgeführt, und Beispiele davon schließen lineare aliphatische Reste, wie eine Methyl- und Ethylgruppe, und verzweigte aliphatische Reste, wie eine tert-Butylgruppe, ein. Als Arylrest werden Arylreste mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen aufgeführt, und Beispiele davon schließen eine Benzol- und Naphthalingruppe ein.

[0022] Vom Standpunkt der Wännebestandigkeit, mechanischen Eigenschaften und Verarbeitbarkeit enthält der in der vorliegenden Erfindung verwendete flussigkristalline Polyester mindestens 30 mol-% einer sich wiederholenden Struktureinheit der vorstehend erwähnten Formel (A<sub>1</sub>). Insbesondere werden als Kombinationen der sich wiederholenden Struktureinheiten folgende (a) bis (f) aufgeführt.

- (a): Eine Kombination einer sich wiederholenden Einheit ( $A_1$ ) zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit ( $B_1$ ) entweder allein oder zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit ( $B_2$ ) und auch mit einer sich wiederholenden Einheit ( $C_1$ ),
- (b): eine Kombination von sich wiederholenden Linheiten  $(A_1)$  und  $(A_2)$ ,
- (c): eine Kombination von sich wiederholenden Einheiten  $(A_1)$  und  $(A_2)$ , zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit  $(B_1)$ , entweder allein mit einer sich wiederholenden Einheit  $(B_2)$  oder auch mit einer sich wiederholenden Einheit  $(C_1)$ ,

(d): eine Kombination einer sich wiederholenden Einheit  $(A_1)$ , zusammen mit sich wiederholenden Einheiten  $(B_1)$  und  $(B_3)$ , entweder allein oder zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit  $(B_2)$  und auch mit einer sich wiederholenden Einheit  $(C_1)$ ,

(e): eine Kombination einer sich wiederholenden Einheit  $(A_1)$ , zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit  $(B_1)$ , entweder allein oder zusammen mit einer sich wiederholenden Einheit  $(B_2)$ , und auch mit sich wiederholenden Einheiten  $(C_1)$  und  $(C_3)$ ,

(f): eine Kombination von sich wiederholenden Einheiten  $(A_1)$  und  $(A_2)$  zusammen mit sich wiederholenden Einheiten  $(B_1)$  und  $(C_2)$ .

[0023] Als Verfahren zur Herstellung eines in der vorliegenden Erfindung verwendeten flüssigkristallinen Polyesterharzes können bekannte Verfahren verwendet werden. Zum Beispiel sind Verfahren zur Herstellung der vorstehend erwähnten flüssigkristallinen Polyesterharze (a) und (b) in JP-B-47-47870 und 63-3888 beschrieben.

[0024] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete flüssigkristalline Polyesterharz ist ein flüssigkristallines Polyesterharz mit einer Fließtemperatur von 270 bis 400°C und vorzugsweise ein flüssigkristallines Polyesterharz mit einer Fließtemperatur von 280 bis 380°C. Wenn die Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesters geringer als 270°C ist, ist die Wärmebeständigkeit nicht ausreichend. Wenn die Fließtemperatur über 400°C beträgt, wird z. B. durch Wärmezersetzung eines flüssigkristallinen Polyesters die Formverarbeitbarkeit schwierig, und ein ausgezeichneter Formkörper kann nicht erhalten werden.

[0025] Das in der vorliegenden Erfindung verwendete flüssigkristalline Polyesterharz kann ein Gemisch eines flüssigkristallinen Polyesterharzes (A) mit einer Fließtemperatur von 310°C bis 400°C und eines flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) mit einer Fließtemperatur von 270°C bis 370°C sein. In diesem Fall ist die Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesterharzes (A) höher als die Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) und der Unterschied zwischen der Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) beträgt vorzugsweise 10 bis 60°C, stärker bevorzugt 20 bis 60°C. Wenn der Unterschied in der Fließtemperatur geringer als 10°C ist, besteht die Neigung, dass die Verbesserung der gewünschten geringen Verzugseigenschaft und Dünnwandfließfähigkeit nicht erreicht wird. Wenn der Unterschied in der Fließtemperatur über 60°C liegt, besteht die Neigung, dass durch Wärmezersetzung eines flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) das Formverfahren schwierig wird und ein ausgezeichneter bormkörper nicht erhalten werden kann.

[0026] Wenn das vorstehend erwähnte flüssigkristalline Polyesterharz (A) und flüssigkristalline Polyesterharz (B) gemischt werden, umtassen die tlussigkristallinen Polyesterharze (A) und (B) jeweils die vorstehend erwähnten Struktureinheiten (I), (II), (III) und (IV), und in beiden Harzen beträgt das Molverhältnis (II)/(I) vorzugsweise 0,2 oder mehr und 1,0 oder weniger, das Molverhaltnis (III)+(IV)/(II) vorzugsweise 0,9 oder mehr und 1,1 oder weniger und das Molverhältnis (IV)/(III) vorzugsweise uber 0 und 1 oder weniger und Molverhältnis (α)/Molverhältnis (β), das ein Verhältnis des Molverhältnisses (α) von (IV)/(III) im flüssigkristallinen Polyesterharz (A) zum Molverhältnis (β) von (IV)/(III) im flüssigkristallinen Polyesterharz (B) zeigt, beträgt vorzugsweise 0,1 oder mehr und 0,5 oder weniger.

[0027] Wenn das verstebend erwahnte flüssigkristalline Polyesterharz (A) und flüssigkristalline Polyesterharz (B) gemischt werden, betragt das Mischverhaltnis des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) vorzugsweise 10 bis 150 Gew. Teile, stärker bevorzugt 10 bis 100 Gew. Teile, bezogen auf 100 Gew. Teile des flüssigkristallinen Polyesterharzes (A). Wenn das Mischverhaltnis des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) geringer als 10 Gew. Teile ist, besteht die Neigung, dass die Verbesserung der gewunschten geringen Verzugseigenschaft und Dünnwandfließfähigkeit nicht erreicht wird. Wenn das Mischverhaltnis des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) über 150 Gew. Teile beträgt, besteht die Neigung einer Verschlechterung der Warmebeständigkeit und Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

[0028] Der in der vorliegenden Littindung verwendete anorganische Füllstoff in Form einer Faser weist einen mittleren Faserdurchmesser von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 10 µm auf. Wenn der mittlere Faserdurchmesser geringer als 0,1 µm ist, wird die Verbesserung der gewünschten geringen Verzugseigenschaft und Wärmebeständigkeit nicht ausreichend. Wenn der mittlere Faserdurchmesser über 10 µm beträgt, wird die Verbesserung der Fließfähigkeit und geringer Verzugseigenschaft nicht ausreichend.

45

[0029] Das Zahlenmittel der Faserlange beträgt 1 bis 100 µm, vorzugsweise 5 bis 90 µm. Wenn das Zahlenmittel der Faserlänge geringer als 1 µm ist, wird die Verbesserung der gewünschten Wärmebeständigkeit und mechanischen Festigkeit nicht ausreichend. Wenn das Zahlenmittel der Faserlänge über 100 µm beträgt, nimmt die Verbesserung der geringen Verzugseigenschaft ab und verschlechtern sich das Aussehen eines Formkörpers und die gleichförmige Dispergierbarkeit in einem Formkörper.

[0030] Beispiele des anorganischen Füllstoffs in Form einer Faser schließen Glasfaser, Wollastonit, Aluminiumboratwhisker, Kaliumtitanatwhisker, Silieiumaluminiumoxidfaser, Aluminiumoxidfaser und Kohlenstofffaser ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Unter ihnen werden Glasfaser, Wollastonit, Aluminiumboratwhisker und Kaliumtitanatwhisker vorzugsweise verwendet. Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0031] Der in der vorliegenden Erfindung in Form von Plättehen verwendete anorganische Füllstoff ist eine anorganische Substanz, die eine Kristallstruktur in Form einer flachen Schicht durch eine chemische Bindung bildet und in der eine Spaltung leicht auftritt, da die Schichten durch schwache von der Waals-Kräfte gebunden sind, was bei Mahlen zu Teilchen in Form von Plättehen führt. Hier bedeutet die Form von Plättehen, dass das Verhältnis der Hauptachse zur Dicke 2 oder mehr beträgt.

[0032] Die mittlere Teilchengröße des in der vorliegenden Erfindung in Form von Plättchen verwendeten anorganischen Füllstoffs beträgt 5 bis 20 µm, vorzugsweise 10 bis 20 µm. Wenn die mittlere Teilchengröße geringer als 5 µm ist, werden die Verbesserung der gewünschten geringen Verzugseigenschaft und Wärmebeständigkeit nicht ausreichend. Wenn die mittlere Teilchengröße über 20 µm beträgt, treten Probleme im Aussehen eines Formkörpers und der gleichförmigen Dispergierbarkeit eines Formkörpers auf.

[0033] Beispiele des in Form von Plättchen verwendeten anorganischen Füllstoffs schließen Talkum, Glimmer, Kao-

linton und Dolomit ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Unter ihnen werden Talkum und Glimmer vorzugsweise verwendet. Diese können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren gleichzeitig verwendet werden.

[0034] Das Mischverhältnis des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern beträgt 10 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des flüssigkristallinen Polyesterharzes. Das Mischverhältnis des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen beträgt 10 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des flüssigkristallinen Polyesterharzes.

[0035] Wenn das Mischverhältnis des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasem oder Plättchen geringer als 10 Gew.-Teile ist, wird die Verbesserung der geringen Verzugseigenschaft und Wärmebeständigkeit nicht ausreichend, obwohl eine Verbesserung der Dünnwandfließfähigkeit festgestellt wird. Weiter wird, wenn das Mischverhältnis des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasem oder Plättchen über 100 Gew.-Teile beträgt, die Verbesserung der Dünnwandfließfähigkeit nicht ausreichend und zusätzlich steigt der Abrieb eines Zylinders und einer Form in einer Formvorrichtung.

[0036] Das Verhältnis (F/P) der Mischmenge (F) des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern zur Mischmenge (P) des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen beträgt mehr als 0 und weniger als 0,5 oder mehr als 1,6 und weniger als 10, vorzugsweise mehr als 0,1 und weniger als 0,5 oder mehr als 1,6 und weniger als 6. Wenn das Verhältnis (F/P) der Mischmenge (F) des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern zur Mischmenge (P) des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen 0,5 oder mehr und 1,6 oder weniger beträgt, und wenn es 10 oder mehr beträgt, verschlechtert sich die Ausgewogenheit zwischen der geringen Verzugseigenschaft und Stabilität in der Schmelzviskosität.

[0037] In der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse beträgt die nachstehend definierte scheinbare Schmelzviskosität bei einer Temperatur der Fließtemperatur +40°C und einer Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> 10 bis 100 Pa·s, vorzugsweise 10 bis 50 Pa·s, stärker bevorzugt 10 bis 30 Pa·s. Wenn die scheinbare Schmelzviskosität über 100 Pa·s beträgt, nimmt die Dünnwandfließfähigkeit ab, und es gibt Fälle des Auftretens von Kurzschußproblemen und Beschädigungen der Kernnadeln in einer Form. Wenn die scheinbare Schmelzviskosität geringer als 10 Pa·s ist, treten z. B. Flashprobleme auf.

[0038] Hier bedeutet die Fließtemperatur eine Temperatur, bei der die Schmelzviskosität 4800 Pa·s beträgt, wenn ein wärmegeschmolzenes Polymer durch eine Düse bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 4°C/min unter einer Last von 100 kg/cm² unter Verwendung eines Kapillarrheometers mit einer Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm extrudiert wird.

[0039] In die in der vorliegenden Erfindung verwendete flüssigkristalline Polyesterharzmasse können übliche Zusätze, wie anorganische Füllstoffe, wie Glaskügelchen; Mittel zum Verbessern der Ablösung, wie Fluorharze und Metallseifen; färbende Mittel, wie Farbstoffe und Pigmente; Antioxidationsmittel; Wärmestabilisatoren; UV-Absorptionsmittel; Antistatikmittel und grenzflächenaktive Mittel in einer Menge gegeben werden, die die Aufgabe der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt.

[0040] Weiter können Mittel mit externer Schmierwirkung, wie höhere Fettsäuren, höhere Fettsäurester, Metallsalze von höheren Fettsäuren und grenzflächenaktive Mittel auf Fluorkohlenstoffbasis ebenfalls zugegeben werden.

[0041] Weiter kann eine kleine Menge an thermoplastischem Harz, zum Beispiel Polyamid, Polyester, Polyphenylensulfid. Polyetherketon. Polycarbonat. Polyphenylenether und eine modifizierte Substanz davon, Polysulfon, Polyethersulfon oder Polyetherimid, oder eine kleine Menge eines wärmehärtbaren Harzes, zum Beispiel ein Phenolharz, Epoxyharz oder Polyimidharz, ebenfalls zugegeben werden.

[0042] Das Verfahren zum Vermischen der Bestandteile der Ausgangssubstanzen zum Erhalt der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse ist nicht besonders beschränkt. Es ist auch möglich, einen flüssigkristallinen Polyester, anorganische Füllstoffe in Form von Fasern und Plättchen, weiter, falls erforderlich, Bestandteile, wie einen anorganischen Füllstoff, Mittel zum besseren Lösen aus der Form und einen Wärmestabilisator, in eine Schmelzmischvorrichtung getrennt zu geben, oder diese Bestandteile der Ausgangssubstanzen werden vorher unter Verwendung eines Mörsers, Henschel-Mischers, einer Kugelmühle, und eines Bandmischers vor Einbringen in eine Schmelzmischvorrichtung gemischt. Es ist auch möglich, dass ein flüssigkristalliner Polyester und ein anorganischer Füllstoff in Form von Plättchen, getrennt in eine Schmelzmischvorrichtung gegeben und granuliert werden, und beide werden in Form eines Granulats gemischt, um eine festgelegte Mischmenge zu realisieren.

[0043] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse kann ein Formkörper mit ausgezeichneter Dünnwandfließfähigkeit und geringer Schrumpfungseigenschaft hergestellt werden, während ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufrechterhalten wird, und ein ultradünner Formkörper mit einer Dicke von 0,2 mm oder weniger kann leichter als üblich hergestellt werden. Der so hergestellte ultradünne Formkörper ist ein Formkörper, der geringe Verzugseigenschaft mit einer Verzugsmenge von weniger als 0,05 mm zeigt.

[0044] Daher wird die erfindungsgemäße flüssigkristalline Polyesterharzmasse geeignet für elektrische und elektronische Teile, wie Verbinder, Fassungen, Relaisteile, Spulenkörper, optische Aufnahmen, Oszillator, Resonator, bedruckte Schalterplatten und mit Computer verbundene Teile; Teile von elektrischen und elektronischen Haushaltsgeräten, wie VTR, Fernsehgeräte, Bügeleisen, Klimaanlagen, Stereoanlagen, Reinigungsgeräte, Kühlschränke, Reiskocher und Beleuchtungsanlagen; Teile von Beleuchtungsanlagen, wie Lampenreflektoren und Lampenhalterungen; Teile von Audioprodukten, wie CD, Laserdisk und Lautsprecher; Teile von Kommunikationsanlagen, wie Muffen für optische Kahel, Telefonteile, Teile von Faxgeräten und Modems; mit Drucker verbundene Teile, wie Trennnägel und Halterungen der Wärmevorrichtung; Maschinenteile, wie Flügelrad, Lüftergetriebe, Getriebe, Halterungen, Motorteile und Gehäuse; Kraftfahrzeugteile, wie mechanische Teile für Kraftfahrzeuge, Maschinenteile, Teile im Motorraum, elektrische Teile und Innenteile; Kochvorrichtungen, wie Mikrowellenkochgeschirt und wärmebeständige Teller; Wärmeisolations- und Schallisolationsmaterialien, wie Fußbodenmaterialien und Wandmaterialien, Stützmaterialien, wie Träger und Pfeiler; Baumaterialien, wie Dachmaterialien, oder Tiefbaumaterialien; Teile von Flugzeugen, Raumschiffen und aeronautischen Vorrichtungen; Teile von Strahlungseinrichtungen, wie Kernreaktoren, Schifffahrtsteile, Waschlehren, Teile von optischen Geräten, Kolben, Rohre, Düsen, Filter, Membranen, Teile für medizinische Instrumente und medizinische Materialien,

Teile für Sensoren, Sanitärausstattung, Sportartikel und Freizeitartikel, verwendet.

## Beispiele

[0045] Die folgenden Beispiele beschreiben die vorliegende Erfindung, schränken aber den Bereich der Erfindung nicht ein. Die physikalischen Eigenschaften in den Beispielen wurden mit folgenden Verfahren gemessen.

## (1) Formschrumpfungsverhältnis, Anisotropieverhältnis

[0046] Eine Probe wurde unter Verwendung einer flachen Probenform mit einer Länge jeder Kante von 64 mm und einer Dicke von 3 mm einer Kante, die eine Folienöffnung bildete, hergestellt, und die Länge jeder Kante des Formkörpers mit einem Mikrometer gemessen. Das Formschrumpfungsverhältnis jeder Kante wurde durch Teilen des Unterschieds zwischen diesem Messwert und der Größe eines Formlings bei normaler Temperatur durch die Größe einer Form berechnet, und der Mittelwert in Bezug auf zwei Kanten entlang der Fließrichtung des Harzes als Formschrumpfungsverhältnis der Fließrichtung (MD) berechnet und der Mittelwert in Bezug auf zwei Kanten senkrecht zur Fließrichtung des Harzes als Formschrumpfungsverhältnis der vertikalen Richtung (TD) berechnet.

15

20

25

30

35

40

45

50

[0047] Das Anisotropieverhältnis (MD/TD) wurde durch Teilen des Formschrumpfungsverhältnisses der Fließrichtung (MD) durch das Formschrumpfungsverhältnis der vertikalen Richtung (TD) berechnet. Hier ist, wenn die Anisotropie näher 1 ist, die Anisotropie kleiner.

### (2) Zugfestigkeit

[0048] Die Zugsestigkeit wurde gemäß ASTM D638 unter Verwendung eines ASTM Dumbbell Nr. 4 gemessen.

#### (3) Biegemodul

[0049] Das Biegemodul wurde gemäß ASTM D790 unter Verwendung einer Probe in Form eines Stabs mit eine Breite von 12,7 mm, einer Länge von 127 mm und einer Dicke von 6,4 mm gemessen.

#### (4) Verformungstemperatur unter Last (TDUL)

[0050] Die Verformungstemperatur unter Last wurde gemäß ASTM D648 unter Verwendung einer Probe in Form eines Stabs mit einer Breite von 6,4 mm, einer Länge von 127 mm und einer Dicke von 12,7 mm bei einer Last von 1,82 MPa und einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 2°C/min gemessen.

## (5) Fließtemperatur

[0051] 2 g einer Messprobe wurden abgewogen und auf eine Vorichtung, Kapillarrheometer mit einer Düse mit einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Länge von 10 mm (Typ CFT-500, hergestellt von Shimadzu Corp.), gelegt und die Schmelzviskosität unter einer Last von 100 kg/cm² unter Erhöhen der Temperatur von 280°C mit einer Temperatur-erhöhungsgeschwindigkeit von 4°C/min gemessen. Eine Temperatur, bei der die Schmelzviskosität 4800 Pa·s betrug, wurde als Fließtemperatur aufgezeichnet.

### (6) Schmelzviskosität

[0052] Ein Kapillarrheometer mit einer Düse mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und einer Länge von 10 mm (Capillograph 1B, hergestellt von Toyo Seiki Seisakusho K. K.) wurde auf eine festgelegte Temperatur eingestellt, dann 8 g einer Messprobe abgewogen und auf die Vorrichtung gelegt und die Schmelzviskosität als Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> gemessen.

## (7) Verzugsmenge

[0053] Eine Probe wurde mit einer Spritzformvorrichtung (Typ UH-I000, hergestellt von Nissei Jushi Kogyo K. K.) unter Verwendung einer in Fig. 2 gezeigten Verbinderform bei einer Spritzgeschwindigkeit von 200 mm/s und einem Haltedruck von 50 MPa geformt. In Bezug auf den entfernten Formkörper wurde die Höhe von der Oberflächenplatte mit einem Mikrometer alle 1 mm von der Seite der Öffnung zur entgegen gelegenen Seite der Öffnung gemessen und eine Abweichung von der Standardoberfläche jedes gemessenen Werts unter Annahme der Stellung der Öffnungsseite als Standardoberfläche erhalten. Mit dem Programm der kleinsten Quadrate wurde die Verzugsform erhalten, und der Maximalwert davon wurde als Verzugsmenge jedes Formkörpers verwendet und der Mittelwert von fünf Formkörpern als Verzugsmenge verwendet.

#### Beispiel 1

[0054] Ein Gemisch von LCP1, in dem das Molverhältnis von Hydroxybenzoesäure: 4,4'-Dihydroxydiphenyl: Terephthalsäure: Isophthalsäure 60: 20: 15: 5 betrug und die mit dem vorstehend erwähnten Verfahren definierte Fließtemperatur 321°C betrug, und LCP2, in dem das Molverhältnis von p-Hydroxybenzosäure: 4,4'-Dihydroxydiphenyl: Terephthalsäure: Isophthalsäure 60: 20: 12: 8 betrug und die mit dem vorstehend erwähnten Verfahren definierte Fließtemperatur 290°C betrug, wurde als flüssigkristallines Polyesterharz verwendet, und dazu GF1 (Glasfaser:

EFDE50-01, hergestellt von Central Glass Co., Ltd., Zahlenmittel der Faserlänge: 50 μm, Zahlenmittel des Faserdurchmessers: 6 μm) als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern und Talkum 1 (Talkum: X-50, hergestellt von Nippon Talc K. K., mittlere Teilchengröße: 14,5 μm) als anorganischer Füllstoff in Form von Plättchen in der Formulierung, wie in Tabelle 1 gezeigt, mit einem Henschel-Mischer gemischt, dann das Gemisch unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders (PCM-30, hergestellt von Ikegai Corp.) bei einer Zylindertemperatur von 330°C granuliert, wobei eine flüssigkristalline Polyesterharzmasse erhalten wurde.

[0055] Diese flüssigkristallinen Polyesterharzmassen wurden 12 Stunden bei 120°C getrocknet, dann eine flache Plattenprobe mit 64 mm × 64 mm × 3 mm, ASTM Dumbbell Nr. 4, Probe in Form eines Stabs, JIS K7113-Probe Nr. (1/2) und ein Verbinder unter Verwendung einer Spritzformvorrichtung (Typ PS40E5ASE, hergestellt von Nissei Jushi Koyo K. K.) bei einer Zylindertemperatur von 350°C und einer Formtemperatur von 130°C geformt. Von diesen Proben wurde Formschrumpfungsverhältnis, Anisotropieverhältnis, Zugfestigkeit, Biegemodul, TDUL und Verzugsmenge gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

### Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0056] Proben wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass LCP1 als flüssigkristalliner Polyester., GF3 (Glasfaser: EFH75-01, hergestellt von Central Glass Co., Ltd., Zahlenmittel der Faserlänge: 75 µm, Zahlenmittel des Faserdurchmessers: 11 µm) als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern und eine Harzmasse, die keinen anorganischen Füllstoff in Form von Plättehen enthielt (Vergleichsbeispiel 1), LCP1 als flüssigkristalliner Polyester, Talkum 1 als anorganischer Füllstoff in Form von Plättehen und eine Harzmasse, die keinen anorganischen Füllstoff in Form von Fasern enthielt (Vergleichsbeispiel 2), verwendet und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiele 2 und 3

[0057] Proben wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Whisker 1 (Aluminiumboratwhisker: Alubolex Y, hergestellt von Shikoku Chemicals Corp., Zahlenmittel der Faserlänge: 20 μm, Zahlenmittel des Faserdurchmessers: 0,7 μm) statt GF1 als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern (Beispiel 2) und GF2 (Glasfaser: EFDE90-01, hergestellt von Central Glass Co., Ltd., Zahlenmittel der Faserlänge: 90 μm, Zahlenmittel des Faserdurchmessers: 6 μm) statt GF1 als anorganischer Fullstoff in Form von Fasern (Beispiel 2) verwendet und vermessen wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 3

[0058] Eine Probe wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass LCP1 als flüssigkristalliner Polyester, GF2 als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern und Talkum 2 (Talkum: S tale, hergestellt von Nippon Tale K. K., mittlere Teilchengröße: 10 µm) als anorganischer Füllstoff in Form von Plättehen verwendet (Verhältnis anorganischer Füllstoff in Form von Fasern/anorganischer Fullstoff in Form von Plättehen = 1.5) und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

### Vergleichsbeispiel 4

[0059] Eine Probe wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass GF4 (Glasfaser: CS03JAPX-1, hergestellt von Asahi Glass Fiber K. K., Zahlenmittel der Faserlänge: 3 mm, Zahlenmittel des Faserdurchmessers: 10 µm) als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern und Talkum 1 als anorganischer Füllstoff in Form von Plättehen verwendet und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 5

[0060] Eine Probe wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass LCP3, in dem das Molverhältnis von p-Hydroxybenzoesäure: 4.4'-Dihydroxydiphenyl: Hydrochinon: Terephthalsäure: Isophthalsäure 40: 6,9: 23,1: 16.4: 13,6 betrug und die in dem vorstehend erwähnten Verfahren definierte Fließtemperatur 308°C betrug, als flüssigkristallines Polyesterharz, GF2 als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern und Talkum 1 als anorganischer Füllstoff in Form von Plättchen verwendet und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[0061] In Beispiel 1 ist die Verzugsmenge gering und sind die mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit ausgezeichnet, obwohl die Anisotropie schwächer ist (das Anisotropieverhältnis ist größer), verglichen mit Vergleichsbeispiel 1. Andererseits beträgt im Vergleichsbeispiel die Verzugsmenge 0,05 mm, was keine praktische Verwendbarkeit bedeutet.

[0062] In Vergleichsbeispiel 2 ist die Anisotropie wie in Beispiel 1 ausgezeichnet, jedoch kann durch geringe Festigkeit ein Verbinder zum Messen der Verzugsmenge nicht geformt werden, was keine praktische Verwendbarkeit bedeutet. [0063] In den Beispielen 2 und 3 waren die geringe Verzugseigenschaft, mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit wie in Beispiel 1 ausgezeichnet.

[0064] In Vergleichsbeispiel 3 beträgt die Verzugsmenge 0,05 mm, was keine praktische Verwendbarkeit bedeutet.

[0065] In Vergleichsbeispiel 4 beirägt die Verzugsmenge 0,06 mm, was keine praktische Verwendbarkeit bedeutet.

[0066] In Vergleichsbeispiel 5 beträgt die Verzugsmenge 0,05 mm, was keine praktische Verwendbarkeit bedeutet.

65

Tabelle 1-1

				Beispiel	
		Einheit	1	2	<b>*</b> 3
Flüssig- kristalliner Polyester	LCP1	GewTeile	60	60	60
	LCP2	GewTeile	40	40	40
	LCP3	GewTeile			
Anorganischer Füllstoff in Form von Fasern	GP1	GewTeile	17		
	GF2	GewTeile			45
	GF3				
	GF4				
	Whisker 1	GewTeile		17	22 2,1 0,15 0,88 0,17 138 12,9 267 306
Anorganischer Füllstoff in Form	Talkum 1	GewTeile	50	50	22
von Plättchen	Talkum 2	GewTeile			
Verhältnis des anorgan Form von Fasern/anor in Form von Plättchen	ganischer Fülls		0,34	0,34	2,1
Formschrumpfungs-	MD	8	0,20	0,11	0,15
verhältnis	TD	₽.	0,65	0,67	0,88
Anisotropie- verhältnis	MD/TD		0,31	0,16	0,17
Zug- festigkeit		MPa	103	114	
Biegemodul		GPa	11,5	12,2	12,9
TDUL		ზ	253	251	267
Fließ- temperatur		℃	303	305	306
Schmelzviskosität	+	Pa·s	27,7	24,7	22,9
(Messtemperatur für Schmelzviskosität)	(Messtemperatur für		(343)	(345)	(346)
Verzugsmenge	T	mm	0,01	0,01	0,03
, c. zagamonge				1	

Tabelle 1-2

			Vergleichsbeispiel						
		Einheit	1	2	3	4	5		
Flüssigkristalliner Polyester	LCP1	GewTeile	100	100	100	60			
	LCP2	GewTeile		·		. 40			
	LCP3	GewTeile					100		
Anorganischer Füllstoff in Form von Fasern	GP1	GewTeile							
	GF2	GewTeile		· ·	60		45		
	GF3		67						
	GP4					34			
	Whisker 1	GewTeile							
Anorganischer	Talkum 1	GewTeile		82		20	22		
Füllstoff in Form von Plättchen	Talkum 2 GewTeile		:	·	40				
Verhältnis des anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern/anorganischer Füllstoff in Form von Plättchen e			<b>∞</b>	0	1,5	1,7	2,1		
Formschrumpfungs-	MD	*	0,18	0,20	0,22	0,11	0,10		
verhältnis	TD	8	1,16	0,65	0,66	0,63	0,73		
Anisotropieverhältnis	MD/TD		0,16	0,31	0,33	0,17	0,14		
Zugfestigkeit		MPa	147	98	126	134	148.		
Biegemodul		GPa	12,5	10,4	13,5	12,1	13,3		
TOUL		C	279	266	284	270	219		
Fließtemperatur		C	320	319	320	308	308		
Schmelzviskosität		Pars	33,2	38,2	49,1	53,2	115,1		
(Messtemperatur für Schmelzviskosität)		℃	(360)	(359)	(360)	(348)	(348)		
Verzugsmenge		um	0,05	Messung nicht möglich	0,05	0,06	0,05		

[0067] Unter Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Polyesterharzmasse kann ein Formkörper mit ausgezeichneter Dünnwandsließfähigkeit und geringer Verzugseigenschaft hergestellt werden, während ausgezeichnete Wärmebeständigkeit ausrechterhalten wird. Daher kann ein ultradünner Formkörper mit einer Dicke von 0,2 mm oder weniger leichter als herkömmlich hergestellt werden, insbesondere kann ein Verbinder effizient hergestellt werden.

## Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Polyesterharzmasse mit einer scheinbaren Schmelzviskosität von 10 bis 100 Pa·s bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> und der Fließtemperatur +40°C, erhalten durch Einmischen von 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Fasern und 10 bis 100 Gew.-Teilen eines anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen, bezogen auf 100 Gew.-Teile eines flüssigkristallinen Polyesterharzes, wobei das flüssigkristalline Polyesterharz mindestens 30 mol-% einer sich wiederholenden Struktureinheit der folgenden Formel A<sub>1</sub> enthält und eine Fließtemperatur von 270°C bis 400°C aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Fasern einen mittleren Faserdurchmesser von 0,1 bis 10 μm und ein Zahlenmittel der Faserlänge von 1 bis 100 μm aufweist, der anorganische Füllstoff in Form von Plättchen eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 20 μm aufweist und das Verhältnis (F/P) der Einmischmenge (F) des anorganischen Füllstoffs in Form von Plättchen folgende Gleichung erfüllt: 0 < F/P < 0,5 oder 1,6 < F/P < 10.

2. Flüssigkristalline Polyesterharzmasse nach Anspruch 1, in der das flüssigkristalline Polyesterharz 100 Gew.-

50

55

60

Teile eines flüssigkristallinen Polyesterharzes (A) und 10 bis 150 Gew.-Teile eines flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) umfasst, das flüssigkristalline Polyesterharz (A) eine Fließtemperatur von 310°C bis 400°C aufweist, das flüssigkristalline Polyesterharz (B) eine Fließtemperatur von 270°C bis 370°C aufweist und die Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesterharzes (A) höher als die Fließtemperatur des flüssigkristallinen Polyesterharzes (B) ist und der Unterschied zwischen ihnen 10 bis 60°C beträgt.

3. Flüssigkristalline Polyesterharzmasse nach Anspruch 2, wobei die flüssigkristallinen Polyesterharze (A) und (B) jeweils folgende Struktureinheiten (I), (II), (III) und (IV) umfassen, das Molverhältnis (II)/(I) 0,2 oder mehr und 1,0 oder weniger beträgt, das Molverhältnis [(III)+(IV)]/(II) 0,9 oder mehr und 1,1 oder weniger beträgt und das Molverhältnis (IV)/(III) über 0 und 1 oder weniger beträgt und das Verhältnis des Molverhältnisses (α) von (IV)/(III) im flüssigkristallinen Polyesterharz (B) 0,1 oder mehr und 0,5 oder weniger beträgt.

$$\left(\begin{array}{c}
C \\
C \\
O
\end{array}\right)$$
(III)

$$\begin{pmatrix}
c \\
\parallel \\
0
\end{pmatrix}$$
(IV)

- 4. Flüssigkristalline Polyesterharzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als anorganischer Füllstoff in Form von Fasern mindestens einer, ausgewählt aus Glasfaser, Wollastonit, Aluminiumboratwhisker und Kaliumtitanatwhisker, verwendet wird.
- 5. Flüssigkristalline Polyesterharzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als anorganischer Füllstoff in Form von Plättchen mindestens einer, ausgewählt aus Glimmer und Talkum, verwendet wird.
- 6. Formkörper mit einer minimalen Dicke von 0,2 mm oder weniger, erhalten durch Formen der flüssigkristallinen Polyesterharzmasse nach Anspruch 1.
- 7. Verbinder mit einer minimalen Dicke von 0,2 mm oder weniger, erhalten durch Formen der flüssigkristallinen Polyesterharzmasse nach Anspruch 1.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

55

Nummer: Int. Cl.<sup>7</sup>: Offenlegungstag: DE 102 13 561 A1 C 08 L 67/00 2. Oktober 2002

Fig. 1

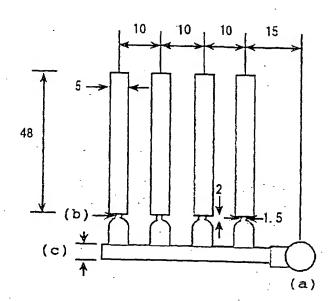


Fig. 2

